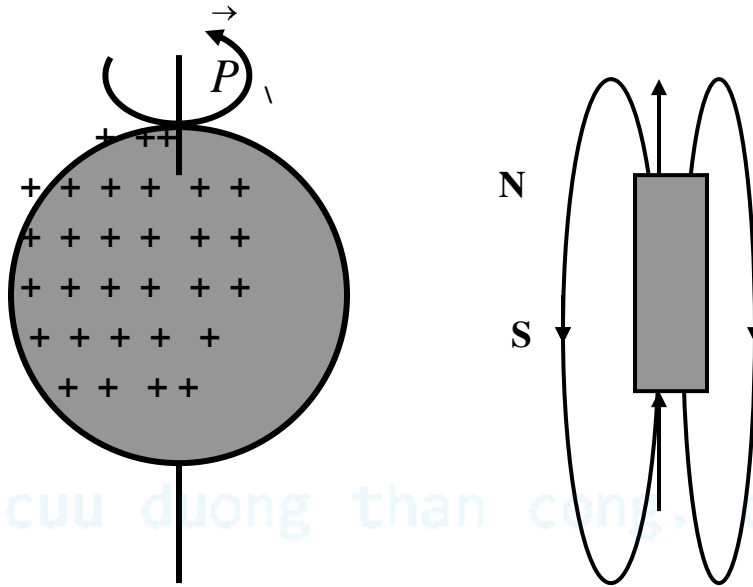


PHƯƠNG PHÁP PHỔ CỘNG HƯỞNG TỪ NHÂN TÍNH CHẤT TỪ CỦA HẠT NHÂN

- Giả thuyết rằng hạt nhân có dạng hình cầu mang điện tích dương và sự phân bố mật độ điện tích ít nhiều đồng đều trên mặt cầu
- Hạt nhân tích điện và tự xoay quanh mình nên có thể xem là dòng điện tròn

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{P}$$

và sẽ tạo một từ trường có momen từ:



→

\vec{P} (spin hạt nhân – momen động lượng)

γ

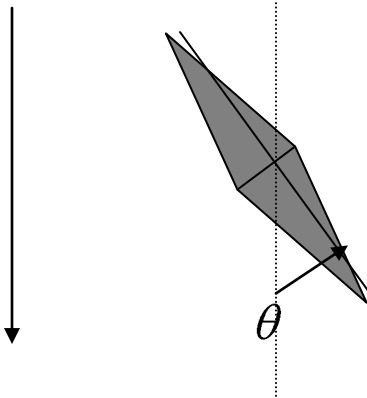
hằng số tỷ lệ từ hồi chuyển

- Khi đặt hạt nhân vào từ trường của một nam châm sẽ sinh ra một lực làm lệch hướng từ của hạt nhân. Momen từ có khuynh hướng sắp xếp cùng hướng với từ trường tương tự như trường hợp kim nam châm trong la bàn:

→ →

$$E = B \cdot \mu$$

$$E = -B \cdot \mu \cdot \cos \theta$$



ta thấy E nhỏ nhất khi kim nam khi $\theta = 0$ (B và μ cùng hướng với nhau)

- Năng lượng của hạt nhân được lượng tử hoá nên chỉ có thể nhận một số giá trị của E phù hợp với trạng thái năng lượng tương ứng:

$$\Delta E = h\nu$$

Hiệu của 2 mức năng lượng của hạt nhân là

Mức năng lượng của hạt nhân phụ thuộc vào I và m_I

I – số lượng tử spin của hạt nhân

m_I -số lượng tử từ hạt nhân $m_I = I, I-1, I-2, \dots, -I$ có $2I+1$ giá trị

$$P = \sqrt{I(I+1)} \frac{h}{2\pi}$$

$$\mu = \gamma \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)}$$

$$P_z = m_I \frac{h}{2\pi}$$

$$\mu_z = m_I \frac{h}{2\pi} \gamma \quad \text{hình chiếu lên Z}$$

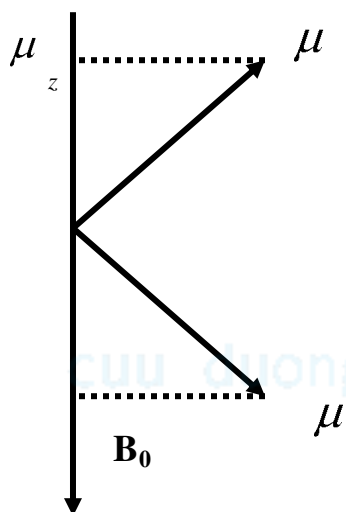
từ đây ta thấy rằng với mỗi I thì P có 2I+1 khả năng định hướng khác nhau có nghĩa là hạt nhân có 2I+1 mức năng lượng khi đặt vào từ trường (μ tương tự vì cùng hướng với P)

CẤU TẠO HẠT NHÂN VÀ SỐ LƯỢNG TỬ SPIN I

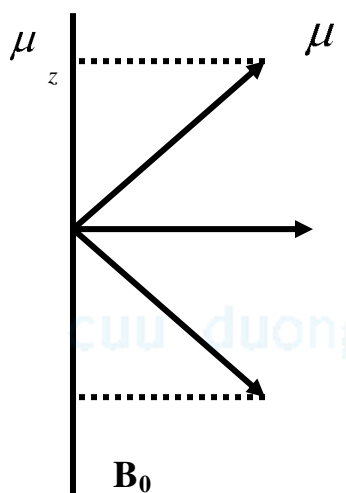
I liên quan chặt chẽ với số proton và khối lượng nguyên tử theo quy luật sau đây:

Số khối A	lẻ			chẵn	chẵn		
Số Z (số proton)	Chẵn hay lẻ			chẵn	lẻ		
I	1/2	3/2	5/2	0	1	3	5
Số mức năng lượng	2	4	6		3	7	11

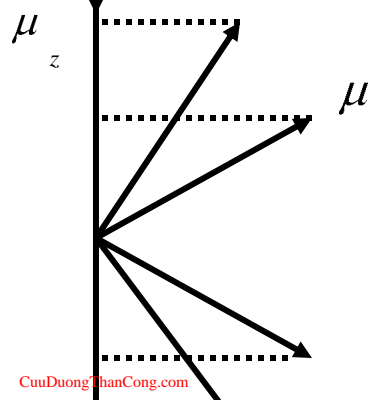
m_I	$\pm 1/2$	$\pm 3/2$ $\pm 1/2$	$\pm 5/2$ $\pm 3/2$ $\pm 1/2$		± 1	± 3 ± 2 ± 1 0	± 5 ± 4 ± 3 ± 2 ± 1 0
Momen từ	$\mu \neq 0$			$\mu = 0$	$\mu \neq 0$		
Hiện tượng cộng hưởng	Có			không	có		



$^1\text{H}, ^{19}\text{F}, ^{13}\text{C}$
 $I=1/2$



$^2\text{D}, ^{14}\text{N}$
 $I=1$



$^{11}\text{B}, ^7\text{Li}, ^{23}\text{Na}$
 $I=3/2$

$$B_0$$

ĐIỀU KIỆN CỘNG HƯỞNG TỪ HẠT NHÂN

$$E = -B_0 \mu \cos \theta = -B_0 \mu_z$$

$$E = -m_I \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

đối với hạt nhân có $I=1/2$ ta có $m_I = \pm 1/2$; $1/2$ tương ứng với mức E thấp, $-1/2$ tương ứng với mức cao

$$E_1 = -\left(+\frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

$$E_2 = -\left(-\frac{1}{2}\right) \frac{h}{2\pi} \gamma B_0$$

$$\Rightarrow \Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h}{2\pi} \gamma B_0 = h\nu$$

$$\Rightarrow \nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0$$

Đây là điều kiện cộng hưởng. Tần số này tương ứng với tần số vùng sóng vô tuyến nhưng do momen từ của mỗi hạt nhân khác nhau nên tần số bức xạ kích

thích cũng khác nhau (vùng tần số vô tuyến $\lambda > 100 \text{ cm}$)

Tần số cộng hưởng của một số hạt nhân

Hạt nhân từ	B_0 ,	Hằng số	Tần số cộng hưởng
-------------	---------	---------	-------------------

	G	γ ($10^4 \text{s}^{-1} \text{G}^{-1}$)	MHz
^1H	10000	2675	42,5759
^{13}C	23487	672,6	25,145
^{19}F	23487	2516,7	94,094
^{31}P	23487	1082,9	40,481

HIỆN TƯỢNG TÍCH THOÁT SPIN-MẠNG LƯỚI VÀ ĐIỀU KIỆN NHẬN TÍN HIỆU CỘNG HƯỞNG TỪ NMR

- Khi đặt vào từ trường năng lượng hạt nhân có $I=1/2$ bị tách làm 2 mức. Sự phân bố các hạt nhân ở hai mức tuân theo định luật Boltzman :

$$\frac{N_2}{N_1} = e^{-\frac{E_2 - E_1}{RT}} = 0,99999043$$

ta thấy rằng số hạt nhân nằm ở mức thấp N_1 bao giờ cũng nhiều hơn số hạt nhân nằm ở mức cao N_2

- Khi cấp năng lượng cho proton bằng từ trường biến thiên có tần số bằng đúng tần số cộng hưởng các proton hấp thụ năng lượng và chuyển lên mức năng lượng cao. Một quá trình ngược lại (phát xạ) cũng xảy ra đồng thời do các proton chuyển từ mức cao về mức thấp.
- Trong một đơn vị thời gian thì số proton nhảy từ mức dưới lên mức trên nhiều hơn quá trình ngược lại ($N_1 > N_2$) ta quan sát được hiện tượng cộng hưởng từ. Trạng thái cân bằng được thiết lập sau một thời gian và theo quy luật ta sẽ không còn quan sát được hiện tượng cộng hưởng nữa
- Trên thực tế hiện tượng cộng hưởng từ được quan sát một cách liên tục do xảy ra các *quá trình trao đổi năng lượng không phát xạ*. Đó là quá trình trao đổi năng lượng giữa *hạt nhân kích thích và hạt nhân khác loại và các điện tử xung quanh*, gọi là hiện tượng tích thoát spin-mạng lưới, *hạt nhân kích thích còn có thể truyền năng lượng cho hạt nhân cùng loại ở mức dưới*-gọi là hiện tượng tích thoát spin-spin.
- Tích thoát spin-mạng lưới đặc trưng bằng thời gian tích thoát T_1 , tích thoát spin-spin đặc trưng bằng T_2 . T_1 và T_2 ảnh hưởng mạnh đến độ rộng của vạch phổ theo biểu thức:

$$\Delta \nu \approx \frac{1}{2\pi T_2}$$

trong chất rắn T_1 lớn T_2 nhỏ nên đỉnh phổ rộng

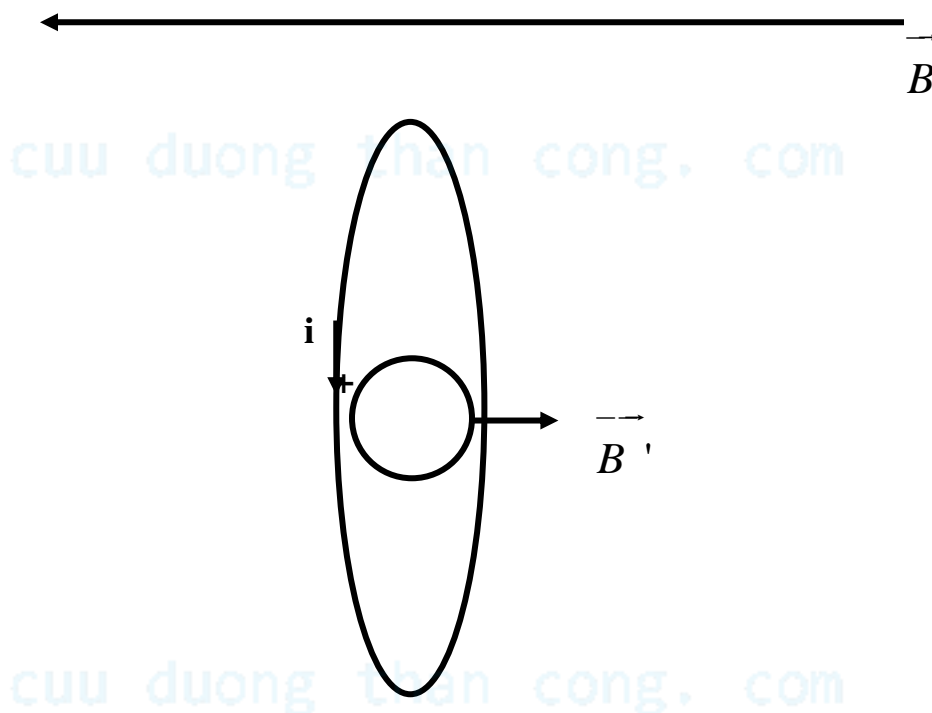
chất lỏng có T_2 lớn nên đỉnh phổ nhọn

Đỉnh phổ của chất rắn

Đỉnh phổ của chất lỏng

ĐỘ DỊCH CHUYỂN HOÁ HỌC HÀNG SỐ CHẮN VÀ TỪ TRƯỜNG HIỆU DỤNG

- Nếu đặt hạt nhân vào từ trường thì lớp vỏ điện tử sẽ sinh ra một lưỡng cực từ mà cường độ của nó ngược hướng với từ trường ngoài. Hiện tượng này cũng tương tự như việc sinh ra dòng điện cảm ứng trong cuộn dây, dòng điện cảm ứng này có chiều sao cho từ trường mà nó sinh ra ngược hướng với từ trường tác dụng lên nó để chống lại sự thay đổi này:



điện tử chuyển động trên quỹ đạo có thể xem như một dòng điện kín, dòng điện cảm ứng sinh ra sẽ tăng cường hay suy giảm dòng điện tổng (dòng điện của điện tử và dòng điện cảm ứng) còn tùy thuộc vào chiều của dòng điện quỹ đạo của điện tử nhưng dòng điện cảm ứng lúc nào cũng sinh ra một từ trường ngược chiều với từ trường ngoài. Từ đây suy ra trên tất cả các quỹ đạo của điện tử đều xuất hiện một từ trường và từ trường tổng đặt tại vị trí hạt nhân ngược chiều với từ trường ngoài.

- Vì vậy tại vị trí hạt nhân từ trường B_0 đã bị yếu đi chỉ còn là:

$$B_e = B_0 (1 - \sigma)$$

B_e – từ trường hiệu dụng tác dụng lên hạt nhân

σ – hằng số chắn

$$\sigma = \frac{4\pi e^2}{3mc^2} \int r \cdot \rho(r) \cdot dr$$

m – khối lượng e

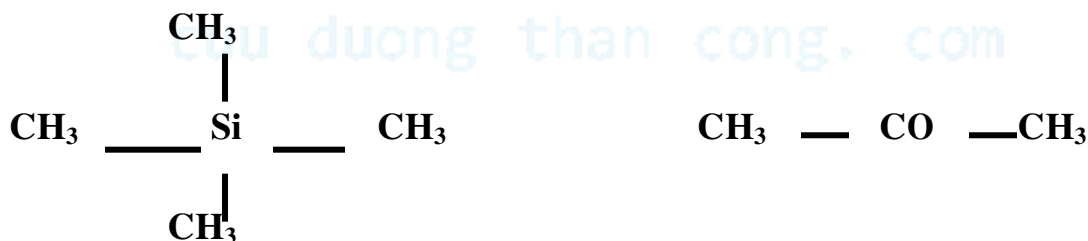
c – tốc độ ánh sáng

ρ – mật độ điện tử bao quanh hạt nhân

r – khoảng cách từ tâm hạt nhân

- σ càng lớn khi e càng nhiều và B_e càng nhỏ
- Đối với hạt nhân trong phân tử sự che chắn điện tử phức tạp hơn nhiều do ảnh hưởng của các đám mây điện tử lân cận

Xét một ví dụ: xét proton H của tetrametylsilan và axeton



TMS

axeton

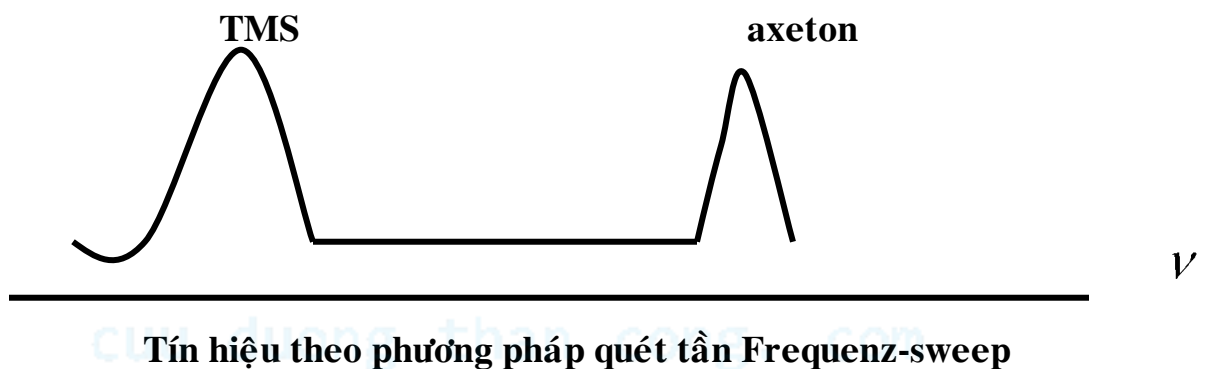
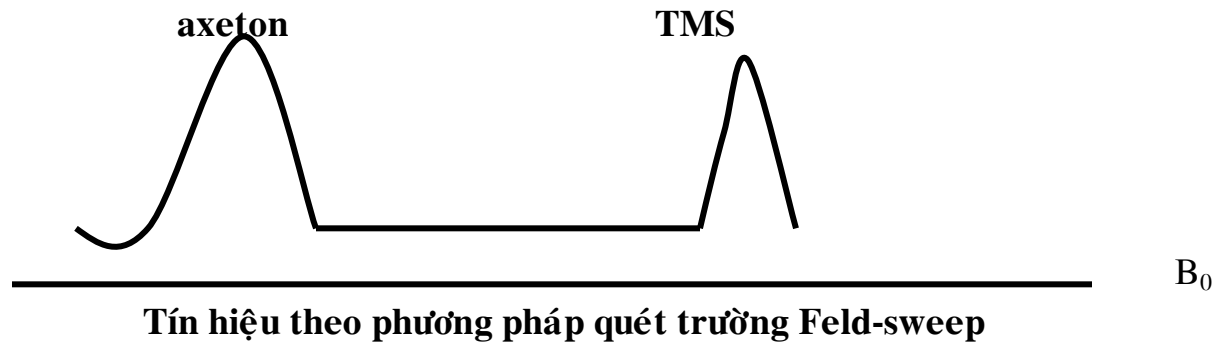
Nhóm C=O hút điện tử mạnh làm đám mây điện tử ở proton H của axeton nhỏ hơn ở proton H của TMS nên hằng số chắn σ của proton của TMS lớn hơn của axeton có nghĩa là trường hiệu dụng B_e tác dụng lên H của TMS nhỏ hơn. Như vậy ta thấy cùng một proton H nhưng ở hai chất khác nhau sẽ cho tần số cộng hưởng khác nhau do trường hiệu dụng khác nhau vì bây giờ:

$$\nu_e = \frac{1}{2\pi} \gamma B_e$$

- Có hai phương pháp thu tín hiệu cộng hưởng: quét trường feld-sweep và quét tần frequenz-sweep

Quét trường: giữ nguyên tần số của từ trường biến thiên và thay đổi giá trị B_0 để thu được tín hiệu cộng hưởng

Quét tần: giữ nguyên giá trị B_0 nhưng thay đổi tần số cộng hưởng để thu được cộng hưởng



Trong thực tế thường sử dụng quét trường có nghĩa là tần số hoạt động của máy không đổi

$$\Delta \nu = \nu_{\text{acetone}} - \nu_{\text{TMS}} = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 (1 - \sigma_{\text{acetone}}) - \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 (1 - \sigma_{\text{TMS}})$$

$$\Delta \nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}}) = \nu_0 (\sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}})$$

$$\frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{acetone}} = \delta$$

δ gọi là độ dịch chuyển hoá học của acetone đối với TMS

- Nếu chọn TMS làm chất chuẩn và so sánh một proton bất kì của chất nào với TMS đều có thể được và giá trị:

$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} = \sigma_{\text{TMS}} - \sigma_{\text{mau}}$$

được gọi là độ chuyển dịch hoá học của chất đo

- Như vậy ta thấy mỗi một nhóm nguyên tử (nhóm chức, phân tử...) do đặc trưng cấu trúc lớp vỏ điện tử khác nhau nên có hằng số chắn khác nhau dẫn đến độ chuyển dịch hoá học khác nhau. Dựa vào độ chuyển dịch hoá học ta có thể xác định được sự có mặt của những nhóm chức khác nhau và xác định được cấu tạo phân tử
- Các proton chịu tác dụng chắn của điện tử giống nhau trong liên kết gọi là *những proton tương đương và cho tín hiệu cộng hưởng giống nhau (tín hiệu trùng nhau)*. Trong phân tử một chất có *bao nhiêu loại proton không tương đương sẽ cho bấy nhiêu tín hiệu phổ PMR*.

THANG ĐO ĐỘ CHUYỂN DỊCH HOÁ HỌC VÀ Ý NGHĨA CỦA NÓ TRONG XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PHÂN TỬ

Người ta chọn TMS làm chất chuẩn vì các lý do sau:

- TMS cho tín hiệu hẹp và duy nhất tại trường ngoài lớn nhất so với đa số chất hữu cơ



- cho tín hiệu mạnh (do hàm lượng proton lớn) nên có thể trộn vào chất nghiên cứu một hàm lượng nhỏ cũng cho tín hiệu PMR đủ mạnh
- trơ hoá học không phụ thuộc dung môi, vị trí tín hiệu của TMS không thay đổi

Tín hiệu PMR của TMS được chọn làm gốc và đánh số 0 và đa số tín hiệu PMR của các chất hữu cơ nằm bên trái của TMS

- độ chuyển dịch hoá học không thứ nguyên (không đơn vị) và được viết tắt là ppm (par per million) :

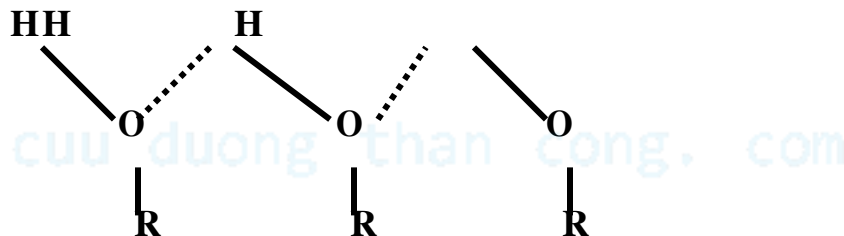
$$\delta = \frac{\Delta \nu}{\nu_0} \frac{Hz}{MHz} = \frac{\Delta}{a \cdot 10^6} = K \cdot 10^{-6}$$

và người ta ghi đơn giản 10^{-6} là ppm

NHỮNG YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐỘ CHUYỂN DỊCH HOÁ HỌC ẢNH HƯỞNG CỦA NHIỆT ĐỘ

Một số proton của các nhóm có độ chuyển dịch hoá học chịu ảnh hưởng của nhiệt độ (do mất đi hoặc xuất hiện các liên kết mới)

VÍ DỤ: các proton của nhóm OH, NH có δ thay đổi khi thay đổi nhiệt độ, do xuất hiện liên kết hidro



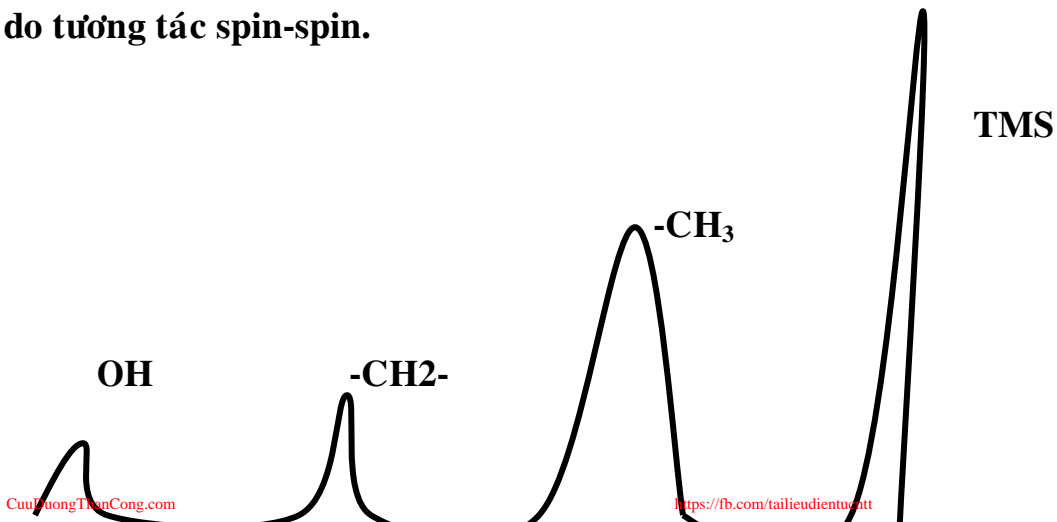
ẢNH HƯỞNG CỦA DUNG MÔI

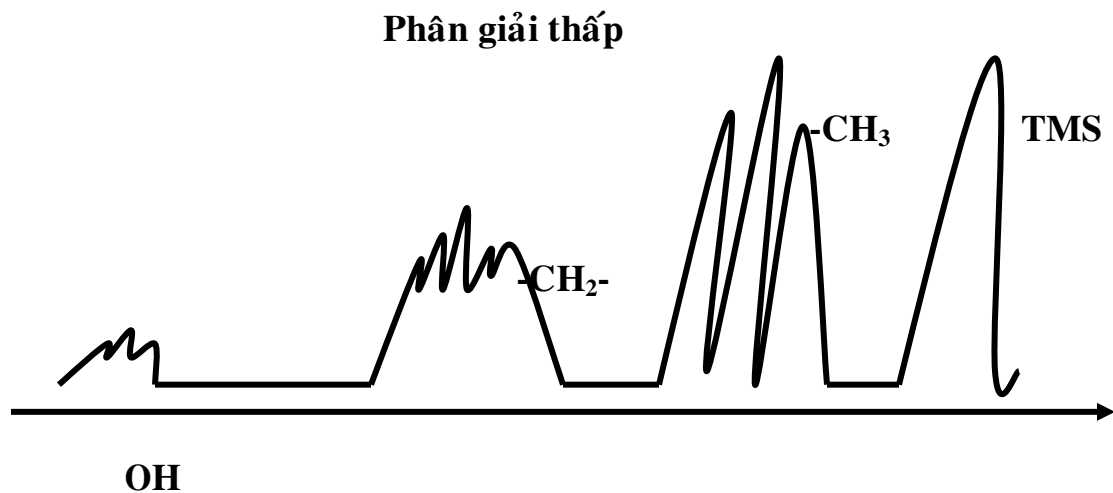
Dung môi ảnh hưởng đến δ do đó δ của một chất chỉ được so sánh trong dung môi khác nhau. Một số dung môi thường dùng là CCl_4 , CS_2 , $CDCl_3$, CD_3NO_2 , CH_3OD v.v...

TƯƠNG TÁC SPIN – SPIN

--

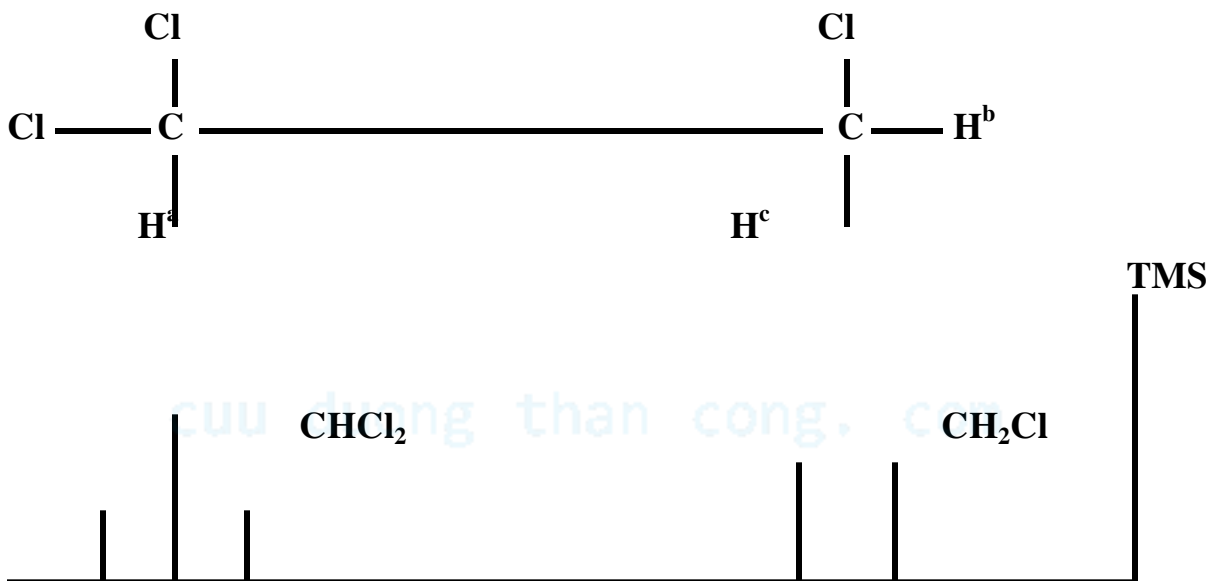
- Đối với những máy có độ phân giải thấp phổ cộng hưởng từ nhân của mỗi nhóm chức chỉ có một đỉnh. Nhưng đối với những máy có độ phân giải cao, những đỉnh này bao gồm nhiều đỉnh nhỏ, nguyên nhân của hiện tượng này là do tương tác spin-spin.





- **TƯƠNG TÁC SPIN-SPIN** là tương tác giữa những proton của các nhóm khác nhau gây ra

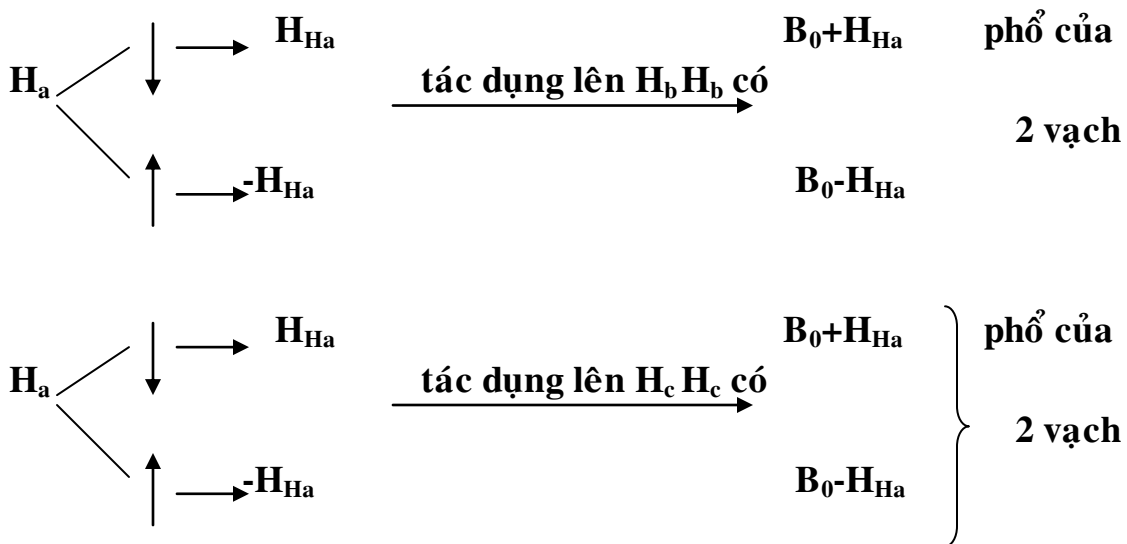
VÍ DỤ: xét phân tử $\text{CHCl}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$



Các proton H_a , H_b , H_c bản thân là những nam châm nhỏ. Xét tương tác của H_a lên H_b , H_c , và tương tác của H_b , H_c lên H_a .

tương tác của H_a lên H_b , H_c

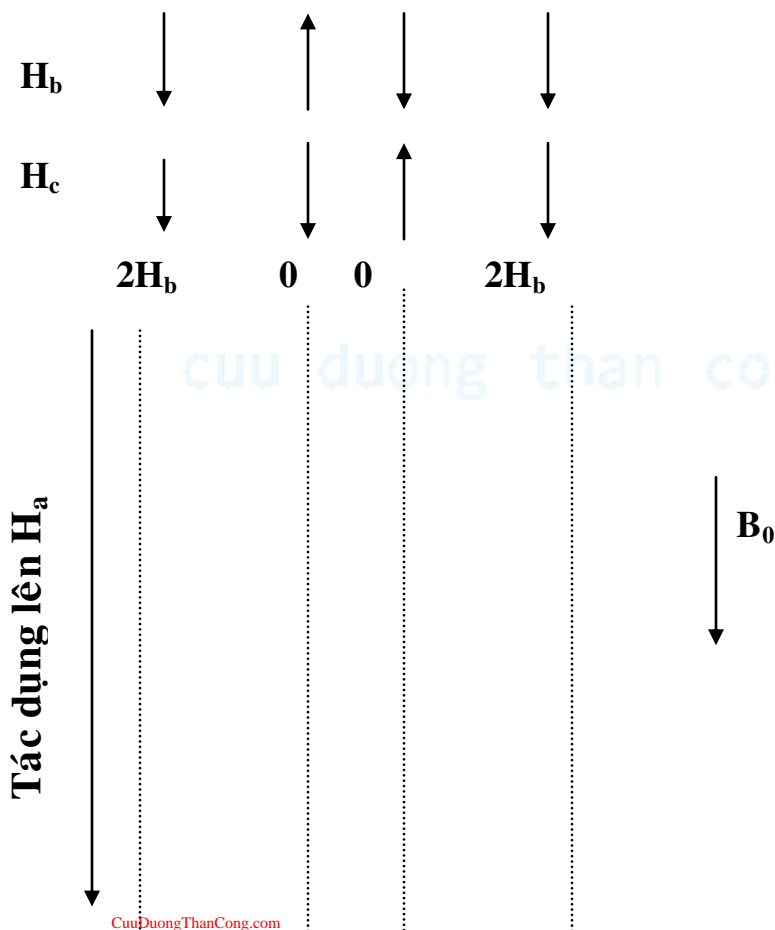
H_a có 2 khả năng định hướng ($I = \pm 1/2$)

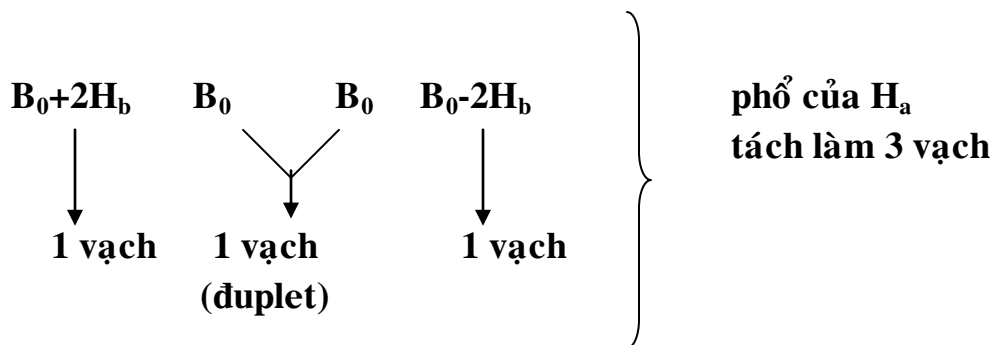


nhưng do H_b và H_c là những proton tương đương nên nên hai vạch của H_b và 2 vạch của H_c sẽ trùng lên nhau (vạch đuplet). Kết quả ta thấy nhóm CH_2Cl có hai vạch.

cuu duong than cong. com

tương tác của H_b và H_c lên H_a





như vậy ta thấy phổ PMR của nhóm CHCl_2 sẽ gồm có 3 vạch

- Số vạch tối đa của sự tương tác được tính theo

$$\text{Số vạch} = 2N.I + 1$$

N – số hạt nhân tương đương

I – số lượng tử spin hạt nhân

- Đối với những hạt nhân tương tác có số lượng tử spin $I=1/2$ thì số vạch tương tác tối đa:

$$\text{Vạch bội} = N + 1$$

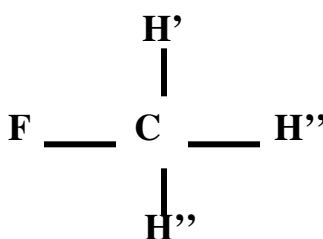
N – số những hạt nhân từ tương đương bên cạnh

VÍ DỤ: $^1\text{CH}_3$ - $^2\text{CH}_2$ - ^3OH

Nhóm CH_3 có $2+1=3$ vạch bội, nhóm CH_2 có $3+1=4$ vạch bội, nhóm OH có $2+1=3$ vạch bội

- Đối với các hạt nhân từ khác nhau vẫn xảy ra tương tác spin-spin

VÍ DỤ: monoflometan CH_3F



H' , H'' , H''' là hạt nhân từ tương đương có độ chuyển dịch hoá học bằng nhau.

Khả năng tổ hợp của các momen từ riêng của chúng:

B_0								
H'	↑	↑	↑	↓	↓	↓	↑	↓
H''	↑	↑	↓	↑	↓	↑	↓	↓
H'''	↑	↓	↑	↑	↑	↓	↓	↓
Σp_z	$3/2$	$1/2$	$1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-1/2$	$-3/2$

như vậy bao quanh hạt nhân ^{19}F sẽ có 4 từ trường phụ tác dụng vào làm xuất hiện 4 vạch bội cường độ tương ứng là 1:3:3:1

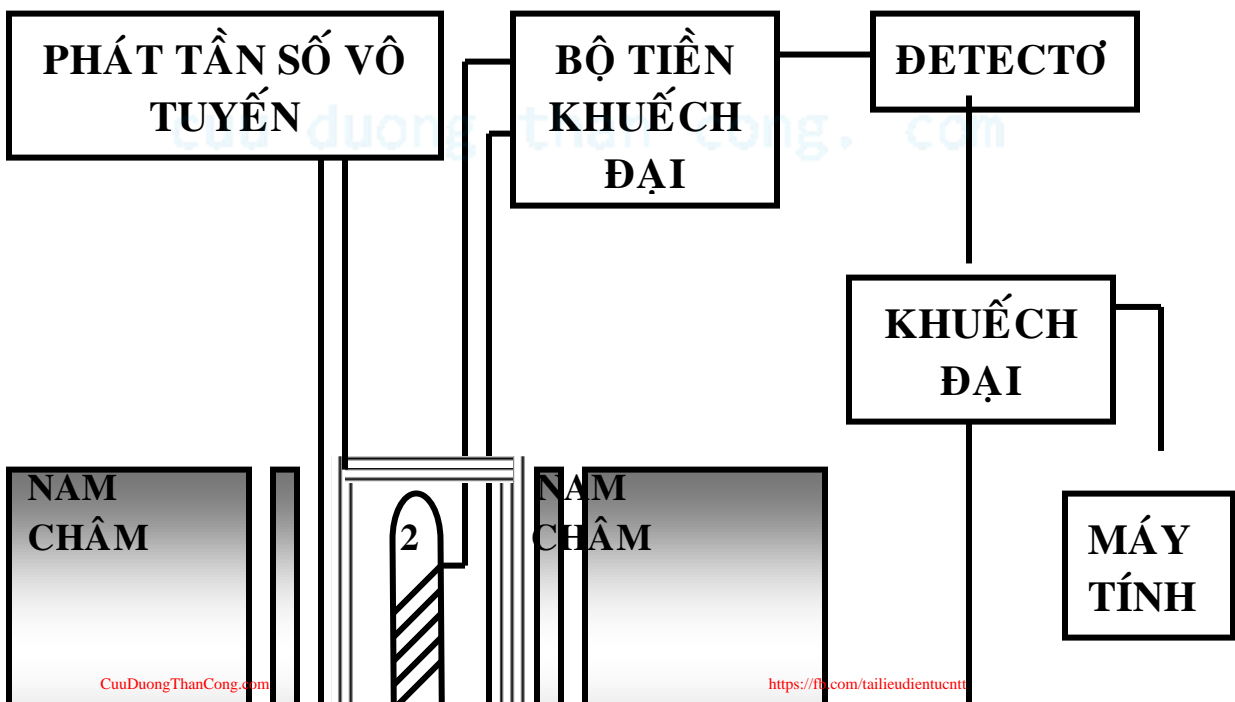
Còn ^{19}F sẽ tác động vào H' , H'' , H''' hai từ trường phụ khác kết quả là các nguyên tử H sẽ có hai vạch bội



- Khoảng cách giữa những vạch bội được gọi là hằng số tương tác và hằng số tương tác J của tất cả các vạch đều bằng nhau. Hằng số tương tác J rất quan trọng trong việc xác định dạng liên kết trong các nhóm trong phân tử.

cuu duong than cong. com

CẤU TẠO VÀ NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG CỦA PHỔ KẾ CỘNG HƯỞNG TỪ NHÂN





DAO ĐỘNG KÝ

1- MẪU

2- CUỘN TỰ CẢM THU TÍN HIỆU CỘNG HƯỞNG

NGUYÊN LÝ HOẠT ĐỘNG:

- Bộ phận chính là nam châm có cường độ từ trường ổn định
- Tần số máy là 25, 60, 100MHz tương ứng với cường độ từ trường là 0,6; 1,4 và 2,4 T
- Một cuộn dây nối với ống phát tần số vuông góc với từ trường B_1 vuông góc với từ trường B_0
- Một cuộn dây điện khác bao quanh mẫu để thu tín hiệu cộng hưởng, dẫn đến detector, bộ khuếch đại, máy dao động ký và máy tính để đọc kết quả ghi phổ.

Ý NGHĨA CỦA δ TRONG VIỆC XÁC ĐỊNH CẤU TRÚC PHÂN TỬ:

- Như vậy từ các mục trên ta thấy rằng độ chuyển dịch hoá học phản ánh trạng thái của proton khi tham gia các liên kết hoá học: *cùng một loại proton nhưng tham gia vào các nhóm chức khác nhau sẽ cho tần số cộng hưởng khác nhau.*
- Các proton tương đương (cùng chịu tác dụng của điện tử như nhau) sẽ cho tần số cộng hưởng giống nhau và sẽ trùng nhau trên một vạch. Càng nhiều proton tương đương thì cường độ vạch sẽ càng lớn.
- Như vậy ta thấy rằng độ chuyển dịch hoá học chứa các thông tin về số lượng và kiểu các proton trong phân tử. Nói một cách khác *giá trị của độ*

chuyển dịch hoá học đủ để đặc trưng cho các nhóm chức (các liên kết hoá học) có trong phân tử

- Độ chuyển dịch hoá học của nhóm chức còn phụ thuộc vào các liên kết của nó với các nhóm chức khác. Bằng tài liệu tra cứu (các atlats) ta sẽ *xác định sự có mặt của các nhóm chức và các liên kết của những nhóm chức đó với các nhóm chức khác trong phân tử và đi đến kết luận về cấu trúc không gian của phân tử.*

